

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 6[1994]-214339

Translated from Japanese by the Ralph McElroy Company, Custom
Division, P.O. Box 4828, Austin, TX 78765 USA

Code: 393-43341

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 6[1994]-214339

Technical Disclosure Section

Int. Cl.5: G 03 C 1/73
Sequence Nos. for Office Use: 8910-2H
Application No.: Hei 5[1993]-39221
Application Date: January 19, 1993
Publication Date: August 5, 1994
No. of Claims: 2 (Total of 8 pages)
Examination Request: Not requested

PHOTOCHROMIC MATERIAL

Inventors:

Ryoka Matsushima
University of Shizuoka
Engineering Dept.
3-5-1 Johoku, Hamamatsu-
shi, Shizuoka-ken

Hirotaka Mizuno
University of Shizuoka
Engineering Dept.
3-5-1 Johoku, Hamamatsu-
shi, Shizuoka-ken

Applicant:

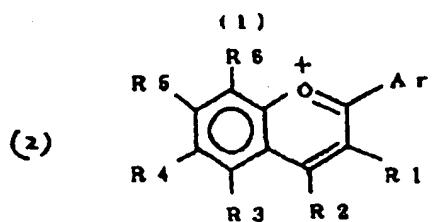
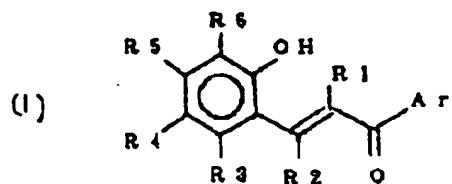
593039649
Ryoka Matsushima
University of Shizuoka
Engineering Dept.
3-5-1 Johoku, Hamamatsu-
shi, Shizuoka-ken

[There are no amendments to this patent.]

Abstract (Revised)

Constitution

A photochromic material containing the compound shown in general formula (1) or general formula (2)



(2)

(in the above-mentioned formulas, each of R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, and R₆ represents a hydrogen, an alkyl group, etc., and Ar represents an aromatic ring containing an electron donor group such as an alkoxy group or amino group).

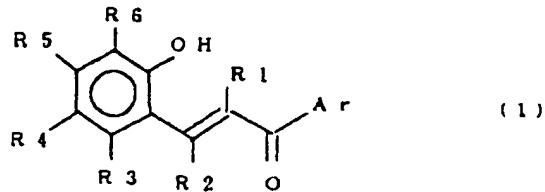
Effect

The above-mentioned photochromic material is optically colored with a high sensitivity in a weak acid solution or polymer medium, and the colored material does not fade when exposed to light, but the color is dissipated by heat or electrical energy. When optical coloring and dissipation of the color by means of heat (or electrical energy) is performed repeatedly, deterioration does not occur, and the properties are not affected by residual oxygen or moisture, or acid impurities. It is possible to control the duration of the colored state through adjustment of the pH of the medium. It can be easily synthesized at low cost, and harm to the body is low; thus, in addition to applications such as photoresists, printing, copying, and displays, it can be successfully applied to light control in window glass, to clothing, toys, and to cosmetic materials, and to other photochromic materials suitable for everyday use.

Claims

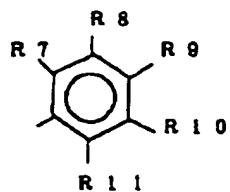
1. A photochromic material containing the compound shown in general formula (1)

(Structure 1)



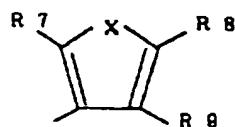
(in the above-mentioned formula, each of R1, R2, R3, R4, R5, and R6 represents a hydrogen, an alkyl group, allyl group, a hydroxy group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an amino group, an alkylamino group, a dialkylamino group, an arylamino group, a diarylamino group, an alkylarylamino group, a halogen, a cyano group, a nitro group, an acyl group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, an amide group, a condensed benzene ring, or a condensed heterocycle, and Ar represents the compound shown in general formula (3) or general formula (4))

(Structure 3)



(3)

(Structure 4)

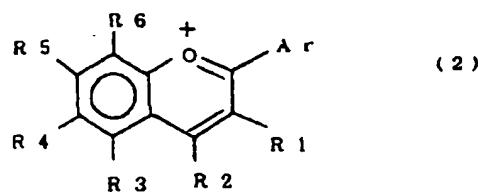


(4)

in which each of R₇, R₈, R₉, R₁₀, and R₁₁ represents a hydrogen, an alkyl group, an allyl group, a hydroxy group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an amino group, an alkylamino group, a dialkylamino group, an arylamino group, an alkylarylamino group, an amide group, a halogen, a cyano group, a nitro group, an acyl group, a carboxyl group, an alkoxy carbonyl group, a condensed benzene ring, or a condensed heterocycle, X represents an oxygen, a sulfur, an amino group, an alkylamino group, or an arylamino group)).

2. A photochromic material containing a compound shown in general formula (2)

(Structure 2)



(2)

(in the formula, the definitions of R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, and Ar are the same as those in general formula (1)).

Detailed explanation of the invention

[0001]

Industrial application field

The present invention pertains to an inexpensive and safe photochromic material that can be used effectively for optical recording, copying, printing, photoresist, and light control in window glass, as well as in clothing, cosmetics, decorations, toys, and furniture, etc.

[0002]

Prior art

In the past, much research has been carried out with regard to organic photochromic materials such as spirobifluorans, fulgides, and diarylethenes, but in many cases, the objective was to use the material as a rewritable optical recording material using a photoreactive mode. For this reason, the conditions required were very strict, and the production costs are high; thus, the range of application of the material was limited to high-cost products. However, it is desirable to increase the range of application of photochromic materials, for example, to use the material as a replacement nontoxic photosensitive agent for

copying, printing, photoresists, etc.; furthermore, as a material used for everyday uses such as light control in window glass, in clothing and as a cosmetic material. In order to achieve the objective, first, it is necessary to produce a photochromic material that can be produced at a low cost with high productivity. Meanwhile, contrary to the active research and development performed on natural anthocyanin dyes, research regarding development of photochromic materials that utilize glycosides or derivatives of glycosides of the above-mentioned dyes (anthocyanidine) has hardly been carried out. Anthocyanin dyes, which are widely contained in plants, such as in the petals of roses are comprised of a smooth mutual conversion (chromism) of the flavylium type (coloring) and chalcone type (decoloring). In other words, anthocyanin (flavylium type) in the plant tissue exhibits a high color stability even in near the neutral area through formation of an associate (copigmentation), and mutual conversion with the decoloring type (chalcone) takes place smoothly. However, in anthocyanidine (glucoside) separated from the natural anthocyanins, the above-mentioned special stabilization does not take place, and in most cases, it is converted to decoloring (chalcone) type in the area of pH 3 or higher. Synthesis of a variety of chalcones and flavylium derivatives and formation of flavinium upon performing a photo reaction for a chalcone have been known for a long time, but a photochromic material comprised of chalcone-flavinium in which stabilization of the coloring material, or control of the mutual conversion of coloring and decoloring through improvement in the molecular structure or reaction conditions has not been developed.

[0003]

Problems to be solved by the invention

The objective of the present invention is to develop a chalcone-flavinium type photochromic material modeled after a natural anthocyanin dye, and to utilize the dye as a functional dye that is safe for humans and the environment and can be produced at a low cost and can be used for a variety of applications. For example, a photochromic material that can be safely used as a photoresist, copying, printing, recording and display material, as well as a functional dye that can be used for everyday purposes, for example, light control in window glass and curtains, clothes that change color, cosmetic materials, furniture, toys, etc.

[0004]

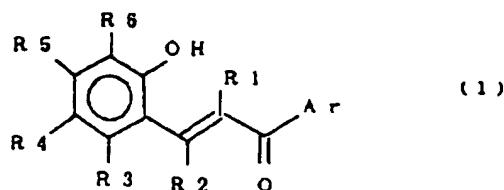
Means to solve the problem

In order to produce a chromic system that utilizes free chalcone and flavinium, it is necessary to provide adequate thermal stability to the coloring flavinium, and to develop a means to provide a smooth mutual conversion of the coloring and decoloring. For the above-mentioned reasons, first of all, a variety of derivatives having different substituents were synthesized, and correlation between the structure of the flavinium (substituents) and thermal stability was examined, and a theoretical study was carried out. As a result, it was

discovered that a linear free energy relationship was established between the structure of flavinium (the energy level of the lowest unoccupied molecular orbital LUMO) and the thermal decoloring rate (reciprocal of the coloring stability) as shown in Figure 1. In other words, in a well known anthocyanidine, it is clear that the coloring type flavinium (1) is unstable and decoloring is likely to occur since the electron donor group (alkoxy group and hydroxy group) is included in R1, R3, and R5, and that the color stability is high in electron donor groups (for example, amine groups, etc.) of the Ar ring included in R7, R8, and R9. Furthermore, properties such as the absorption spectra, photochromic sensitivity, decoloring by heat (or electrical energy), wear resistance of repeated coloring and decoloring, in addition, the effect of pH, matrix, or temperature, etc., were examined in detail, furthermore, reaction mechanism was studied, and a unique and new type of chalcone-flavinium photochromic material was developed.

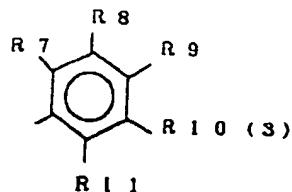
[00005] [sic]

The compound shown in the following general formula (1)
(Structure 1)

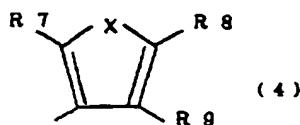


(in the formula, each of R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, and R₆ represents a hydrogen, an alkyl group, allyl group, a hydroxy group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an amino group, an alkylamino group, a dialkylamino group, an arylamino group, a diarylamino group, an alkylarylamino group, a halogen, cyano group, nitro group, an acyl group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, an amide group, a condensed benzene ring, or a condensed heterocycle, and Ar represents the compound shown in general formula (3) or general formula (4)

(Structure 3)



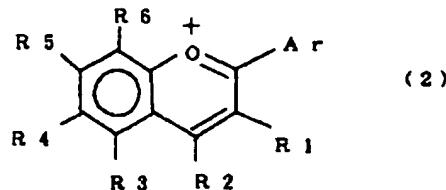
(Structure 4)



(In the formulas, each of R7, R8, R9, R10, and R11 represents a hydrogen, an alkyl group, allyl group, a hydroxy group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an amino group, an alkylamino group, a dialkylamino group, an arylamino group, an alkylarylamino group, an amide group, a halogen, a cyano group, a nitro group, an acyl group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, a condensed benzene ring, or a condensed heterocycle; X represents an oxygen, a sulfur, an amino group, an alkylamino group, or an arylamino group)), or

[00006]

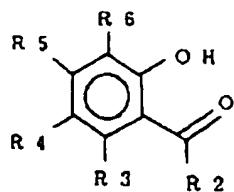
A photochromic material containing the compound shown in general formula (2)
(Structure 2)



(in the formula, the definitions of R1, R2, R3, R4, R5, R6, and Ar are the same as those for general formula (1)).

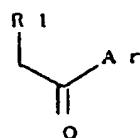
[00007]

The above-mentioned compound (1) and compound (2) of the present invention can be easily synthesized by carrying out a condensation reaction for the compound shown in the following general formula (5) and the compound shown general formula (6) (Structure 5)



(5)

(Structure 6)



(6)

(in above-mentioned formula, the definitions of R1, R2, R3, R4, R5, R6, and Ar are the same as those for general formula (1)).
in the presence of a basic catalyst or acid catalyst.

[00008]

Function

According to the present invention, a photochromic material having the advantages or features described below can be produced.

1. The chalcone exhibits good photochromic response in an acid or a weak acid solution or in a polymer medium, and coloring of flavinium is possible.
2. The colored flavinium exhibits good absorption spectra (good wavelength separation properties with the chalcone, and at the same time, the degree of coloring is high).
3. The chromic state is very stable for visible light (nondestructive readout by visible light is possible).
4. The life of the color (thermal stability) can be freely controlled by means of the acidity (pH) of the medium.
5. The colored flavinium can be decolored by means of heat or electrical energy.
6. Deterioration does not occur even when photo coloring and heating (electricity) are alternately applied repeatedly.
7. It exhibits photochromism in a solid polymer, an organic solvent, or in a solvent comprised of a mixture of water and an organic solvent.
8. The properties are not inhibited by residual oxygen, moisture, or acid impurities.
9. The chalcone or flavinium can be very easily produced in high yield from inexpensive raw materials using a simple single- stage or two-stage condensation reaction.

[00009]

Application examples

In the following, the present invention is further explained in detail with application examples.

Application Example 1.

Synthesis of 4'-dimethylamino-5,6-benzoflavinium (2A) perchlorate, and 4'-dimethylamino-5,6-benzo-2-hydroxychalcone (1A), and evaluation of photochromism properties.

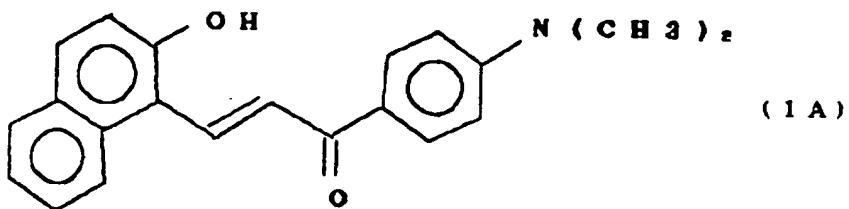
[00010]

6.9 g of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, 6.53 g of p-dimethylaminoacetophenone, and 70 mL of formic acid were added to a conical flask, and hydrogen chloride gas was supplied for 6 h as stirring was performed magnetically. Subsequently, air was supplied for 15 min, and removal of hydrogen chloride was performed; 40 mL of 20% perchloric acid was added, and extraction was performed with 20 mL of ether, and the extract was rinsed with 40 mL of water. 9.99 g (yield 62%) of a brown powder-like precipitate was produced from the ether layer. Recrystallization was then performed in ethanol, and violet colored acicular crystals (melting point 273-274.5°C) were produced. ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ = 2.70 (s, 6H), 3.10 (s, 3H), 6.35 (d, 2H, J = 9Hz), 7.45-8.40 (m, 9H), 8.95 (d, 1H, J = 9Hz).

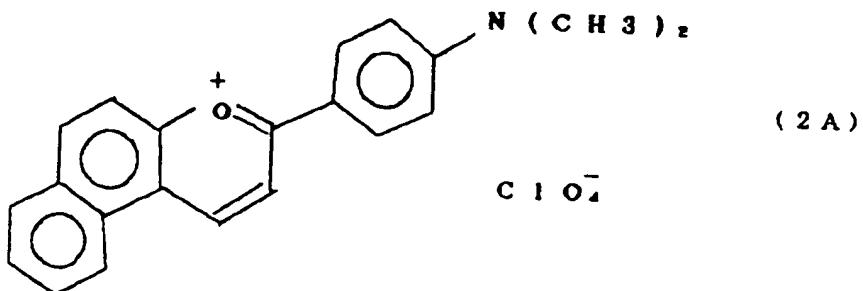
[00011]

1 g of flavinium (2A) perchlorate was dissolved in 400 mL of acetone, and 20 mL of a solution saturated with sodium bicarbonate was added, and stirring was performed for 30 min. Acetone was removed under reduced pressure, and filtration was performed for the precipitate produced in the remaining aqueous layer, and 0.71 g (yield 90%) of yellow powder was produced. Furthermore, recrystallization was performed in acetone, and an orange colored sheet-form crystal (melting point 189-191°C) was produced. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆) δ = 2.80 (s, 6H), 6.6 (d, 2H, J = 9Hz), 7.10-8.15 (m, 10H), elemental analysis C₂₁H₁₉NO₂: calculated value C 79.47, H 6.03, N 4.41%; measured value C 79.26, H 6.05, and N 4.45%.

(Structure 7)



(Structure 8)



The chalcone (1A) and flavinium (2A) perchlorate of Application Example 1

[00012]

Evaluation of photochromic properties

The synthesized chalcone (1A) was dissolved in a mixed solvent comprised of water-ethanol (1:1) (concentration = 1.0×10^{-5} mol dm⁻³), the pH was adjusted to 5, and a 405-nm beam was applied with a high-pressure mercury lamp. The change in spectra is shown in Figure 2. The absorption at (1A) (approximately 400 nm) is reduced with increase in irradiation time, and the absorption around 560 nm was newly increased, and the absorption became constant in approximately 10 min, and the absorption spectra at this time nearly corresponds to the spectra of the flavinium solution (2A, concentration = 1.0×10^{-5} mol dm⁻³).

No change was observed when light with a wavelength of 500 nm or less was applied to the above-mentioned colored solution for a long period of time. The colored solution remained stable at room temperature for several hours, but when heated to 50°C, the majority of the color dissipated in approximately 20 min, and chalcone (1A) was restored. The repeatability of the photo coloring (solid line) and decoloring by heat (dotted line: 50°C, 20 min) of the above-mentioned solution was studied, and the results are shown in Figure 3. Thus, it is clear that stoichiometric interconversion of the concentration of chalcone (O), and flavinium (●) takes place, and deterioration hardly occurs, even when coloring and decoloring are repeatedly performed. As shown in Table I, the thermal decoloring rate (reduction in the degree of absorption after heating at 50°C for 1 day), that is, life of coloring, varies depending on the pH of the medium used.

[00013]

Table I

| pH | 光着色速度 ① Abs/min | 最大着色率/% ② 3A/(1A+2A) | 熱消色速度 ③ Abs/day |
|-----|--------------------|-------------------------|--------------------|
| 2.0 | 0.23 | 100 | 0.003 |
| 3.0 | 0.23 | 100 | 0.007 |
| 4.0 | 0.23 | 100 | 0.009 |
| 5.0 | 0.23 | 98 | 0.035 |
| 6.0 | 0.23 | 97 | 0.105 |

Key: 1 Photo coloring rate
2 Maximum coloring ratio / %
3 Thermal decoloring rate

[00014]

Electrical decoloring of flavinium (2A)

Instead of a heat treatment, electrical decoloring can be carried out for the flavinium (2A) as shown below. First of all, a water-ethanol mixture of chalcone (1A) (1A concentration = 1.0×10^{-5} mol dm⁻³, pH = 5) was poured into a standard spectrophotometric cell (square cell with dimensions of 10 x 10 x 40 mm³ [sic]), a 405-nm beam was applied from a high-pressure mercury lamp for 10 min, and coloring of the solution was performed. Subsequently, two aluminum electrodes were inserted into the above-mentioned solution, and when a DC voltage of 2V was applied (current density 0.1 mA or less, 20°C), nearly complete decoloration occurred in approximately 20 min. The spectrum after photo coloring and electrical decoloring were repeated three times nearly matched the initial spectrum of the chalcone (1A). Also, changes in the pH in the solution took place with electric decoloring; thus, it is necessary to use a buffer solution, but in this test, a buffer solution is not used. As explained above, unlike conventional photochromic materials, the life of the coloring (reciprocal of the decoloring rate) can be increased or decreased by changing the pH of the medium; thus, natural erasing of certain recorded information (graphic display or text) can be freely performed after several days or after

several months by changing the pH condition of the medium to an appropriate range, for example. Also, when the pH of the medium is set high (short color life), coloring takes place when intense direct sunlight is applied and provides a shield from the light, and decoloration takes place immediately when the intensity of light is reduced; thus, it can be used as chameleon fiber that changes color as a result of exposure to sunlight, or a light control for window glass in automobiles and buildings. Furthermore, an additional advantage is that the state of coloring can be controlled by electrical energy rather than by heat.

Application Example 2. Photochromism of 4'-methoxy-2-hydroxychalcone (1B)

[00015]

Synthesis of chalcone (1B) was performed using a conventional method, in which stirring was performed for an ethanol solution containing equimolar 2-hydroxybenzaldehyde and 4-methoxyacetophenone, and 40% sodium hydroxide solution was slowly added dropwise. The solution was left standing overnight, and recrystallization in ethanol was subsequently performed for the yellow precipitate.

[00016]

Evaluation of photochromic properties

The change in the spectrum of the chalcone (1B) as a result of photo coloring are shown in Figure 4. In other words, coloring takes place with high sensitivity in an acetic acid solution (a) when light of 365 nm is applied (quantum yield approximately 0.3), and the coloring state is very stable under heat and visible light. Also, the coloring sensitivity is slightly lower in polyacrylic acid film (b), but the coloring state is very stable. Furthermore, the wavelength separation of the absorption spectra for the coloring state and decoloring state are good. In acid media such as (a) and (b) above, decoloring was difficult to achieve by heating or application of visible light. However, under conditions of mixed solution comprised of water-ethanol (1:1) (initial concentration of 1B = 1.5×10^{-5} mol dm⁻³) and pH = 2, photo coloring and decoloring by heat (50°C) took place, and it was possible to perform coloring and decoloring repeatedly (it should be noted that approximately 8% deterioration is accompanied by every repetition of the process).

[00016]

Application to chemical actinometer

As described above, the compound (1B) is colored with a relatively high sensitivity, and the chromic state is stable, and the wavelength separation of the spectra is good; a simple determination using spectrophotometric methods can be performed, which is very convenient when used as a chemical actinometer. Therefore, much research has been performed on requirements and conditions of chemical actinometers, and development of an easy-to-use chemical actinometer was carried out. The quantum yield (ϕ) of the photo coloring reaction exhibited the wavelength dependency shown in Table II.

[00017]

Table II

| 照射光の 波長 (nm) | 曝露条件 (2) | 基準に使用した化学光量計 | |
|--------------------|--------------------------|--------------|----------------|
| | | 硫酸第2鉄 (3) | フランフルギド (5) |
| 254 | 酢酸 (6) | 0.31 | - |
| 313 | 酢酸 (6) | 0.35 | 0.34 |
| 334 | 酢酸 (6) | 0.33 | 0.29 |
| 365 | 酢酸 (6) | 0.27 | 0.28 |
| 365 | pH 2 (水-エタノール) (7) | - | 0.15 |

Key: 1 Wavelength of irradiation light / nm
2 Condition of medium
3 Chemical actinometer used for the standard
4 Ferric borate
5 Furanfulgide
6 Acetic acid
7 (Water ethanol)

Also, the quantum yield (in an acetic acid solution) remains constant against the intensity of the light applied at a range of 2×10^6 to 9×10^6 ein min⁻¹, and remains constant in the initial concentration of chalcone (1B) over a range of 7×10^{-5} to 1×10^{-2} mol dm⁻³. As for the temperature, a variation of approximately 10% [sic] in a solution temperature in the range of 5°C to 40°C was observed. As for coloring based on the dark reaction (30°C), it was possible to ignore when the concentration of 1B is 10^{-2} mol dm⁻³ or below (an error of ϕ does not exist). In a water-ethanol mixed solution (pH = 2), the value of ϕ becomes approximately half that in the case of the acetic acid solution, but decoloring by heat is performed after photo coloring (after use), and can be used repeatedly (the value of the //please insert// remains the same). Also, when the above-mentioned processes were performed under room light using brown-colored containers (measuring flask, pipet, etc.) rather than using a darkroom, measurement error did not occur at all. The reason is that 1B does not absorb light with a wavelength longer than 405 nm, and the coloring material 2B remains the same under the visible light. Compared with conventional furanfulgide actinometer, there are many advantages, for example, synthesis of the above material is much simpler, the cost is low, and it can be used for measurement with a short

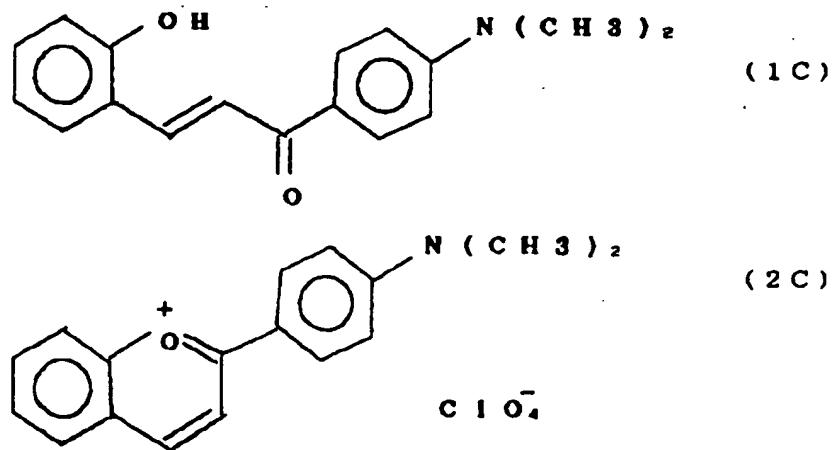
wavelength light of 254 nm. As described above, compound (1B) can be used as a more convenient chemical actinometer.

Application Example 3. Photochromism of 4'-dimethylamino-2-hydroxy chalcone (1C) and 4'-dimethylaminoflavinium (2C)

[00018]

Using the same method described in Application Example 1 above, synthesis of flavinium (2C) and chalcone (1C) used for marking was performed.

(Structure 9)



Chalcone (1C) and flavinium (2C) perchlorate of Application
Example 4

Spectral change accompanied the photochromic reaction of chalcone (1C) in acetic acid solution (c), and polyacrylic acid film (d) are shown in Figure 4. Different pH conditions, photo coloring properties in a polymer film, and heat decoloration rate from the colored state are shown in Table III. Actually, a reduction in the degree of coloring (degree of absorption) in a colored film produced by dispersing a chalcone (1C) in a SMA containing benzoic acid (10 wt%), for example, and application of photo irradiation was very low even when heating was performed at 80°C for 10 days. A colored film produced by applying photo irradiation to 1C in an polyacrylic acid film did not undergo decoloration even after 3 years (room temperature).

[00019]

Table III

| 媒質条件 ① | 光着色速度 (1分当たりの 吸光度増) | 熱消色速度* (加熱1日当 り吸光度減) |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| ④ ホーエタノール pH 2.1 3.1 4.3 5.0 | 0.033 0.005 0.003 0.002 | 0.01 0.02 0.03 0.04 |
| ⑤ ポリアクリル酸 PMMA | 0.051 0.007 | 0.013 0.010 |
| ⑥ PMMA + 10% 安息香酸 | 0.039 | 0.043 |
| ⑦ ポリスチレン | 0.008 | 0.005 |
| ⑧ ポリスチレン + 10% 安息香酸 | 0.024 | 0.038 |
| ⑨ SMA ** | 0.031 | |
| SMA + 10% 安息香酸 | 0.076 | 0.006 |

Key: 1 Condition of medium
 2 Photo coloring rate (an increase in the absorption per
 1 min)

- 3 Thermal decoloration rate* (decrease in absorption per 1 day of heating)
- 4 Water-ethanol pH 2.1
- 5 Polyacrylic acid
- 6 PMMA + 10% benzoic acid
- 7 Polystyrene
- 8 Polystyrene + 10% benzoic acid
- 9 SMA + 10% benzoic acid

* The polymer film was heated at 80°C, and the water-ethanol solution was heated at 50°C

** SMA = Copolymer of styrene and maleic anhydride

[00020]

Effect of the invention

As explained above, the present invention has a unique photochromism properties, and can be easily synthesized at a low cost, and is relatively free from harm for the human body and environment; thus, it can be widely used for photoresists, copying, printing, display, and optical recording materials, as well as functional dyes for everyday use such as light control window glasses for automobiles and buildings, clothes, cosmetic materials, furniture, writing materials, and toys.

Brief explanation of the figures

Figure 1 shows the correlation between color stability of flavinium and the energy level of the lowest unoccupied molecular orbital LUMO.

Figure 2 shows the change in the spectrum of the photo coloring reaction of chalcone (1A).

Figure 3 shows the change in concentration of the chalcone (○), and flavinium (●) that takes place as a result of repeated photo coloring (solid line) and decoloring by heat (dotted line),

Figure 4 shows the photochromic reaction of chalcone (1B) and chalcone (1C) in an acetic acid solution and polyacrylic acid film.

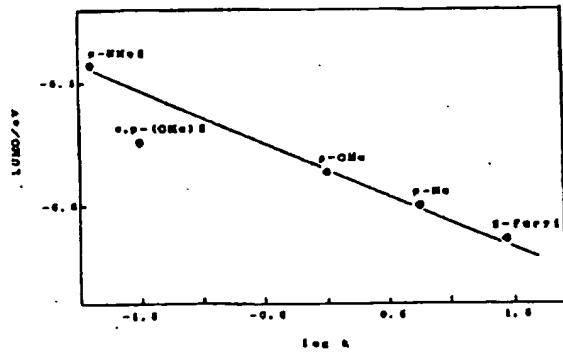


Figure 1

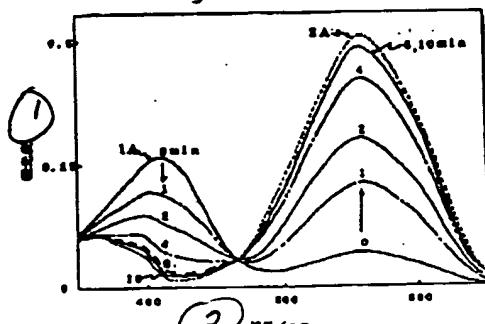


Figure 2

Key: 1 Absorption
2 Wavelength/nm

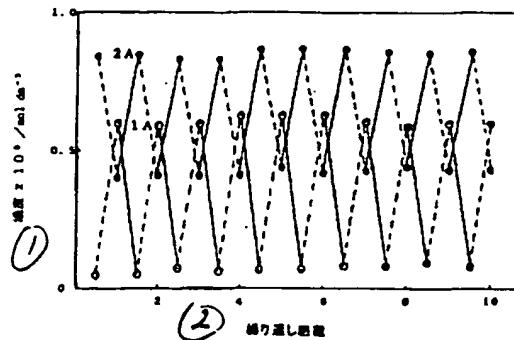


Figure 3

Key: 1 Temperature $\times 10^5$ mol dm $^{-3}$
2 Number of repetitions

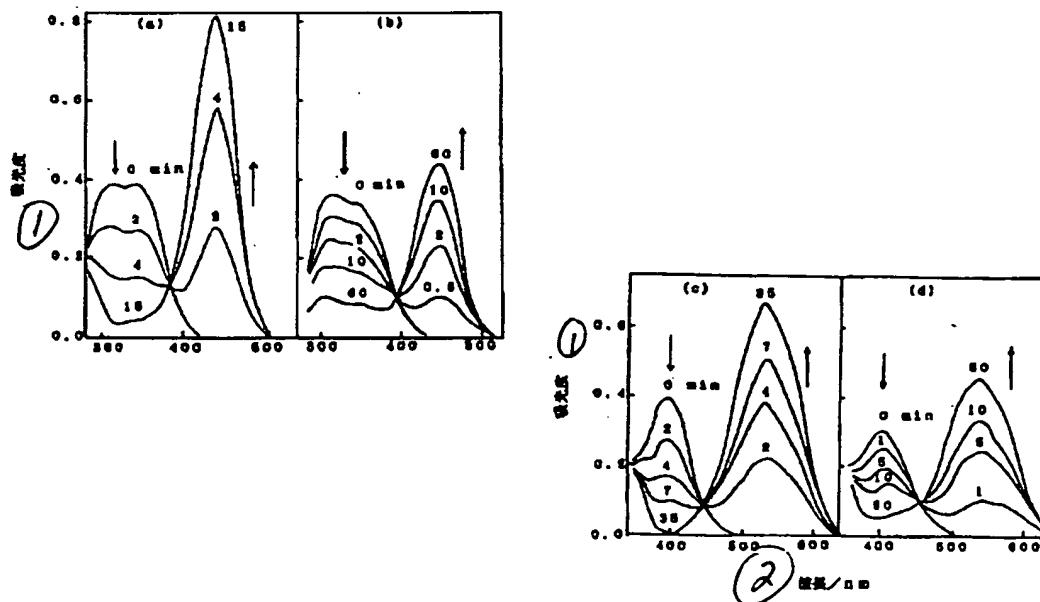


Figure 4

Key: 1 Absorption
2 Wavelength/nm

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-214339

(43)公開日 平成6年(1994)8月5日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 C 1/73

識別記号

5 0 3

庁内整理番号

8910-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 書面 (全8頁)

(21)出願番号

特願平5-39221

(71)出願人 593039649

松島 良華

静岡県浜松市城北3丁目5番1号 静岡大学工学部 内

(22)出願日

平成5年(1993)1月19日

(72)発明者 松島 良華

静岡県浜松市城北3丁目5番1号 静岡大学工学部 内

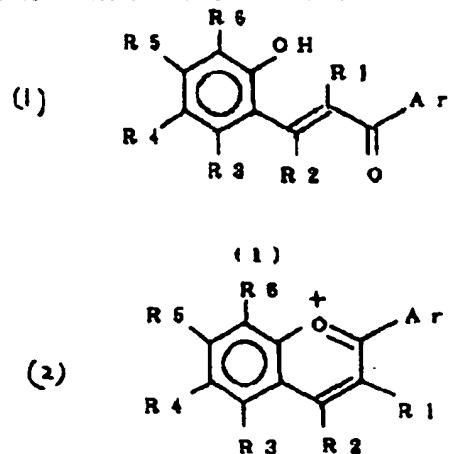
(72)発明者 水野 寛隆

静岡県浜松市城北3丁目5番1号 静岡大学工学部

(54)【発明の名称】 フォトクロミック材料

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 一般式(1)あるいは(2)



(上式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6はそれぞれ水素、アルキル基等、を示し、Arはアルコキシ基

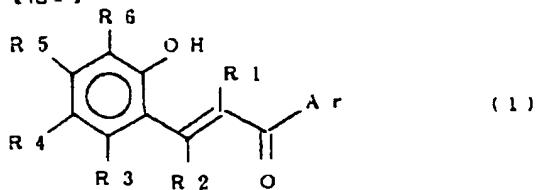
やアミノ基のような電子供与基をもつ芳香環を示す)で表される化合物を含むフォトクロミック材料。

【効果】 このフォトクロミック材料は微酸性の溶液あるいはポリマー媒質中で高感度で光着色し、着色体は光では消色しないが、加熱によっても電気的にも消色する。光着色と熱(又は電気的)消色を繰り返し反復しても劣化せず、また、溶存酸素や湿気、あるいは酸性不純物などに妨害されない。媒質のpH条件を調整することによって着色状態の寿命を増減制御することもできる。安価で容易に合成でき、生体への害も少ないので、フォトレジスト、印刷、複写、表示材料の他に、窓ガラスの調光材料や、衣料、玩具、化粧品など身近なフォトクロミック材料としても利用できる。

【特許請求の範囲】

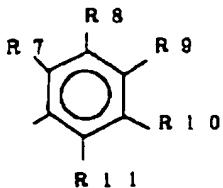
【請求項1】一般式(1)

【化1】



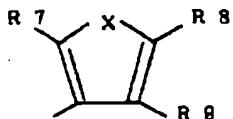
[上式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6はそれぞれ水素、アルキル基、アリル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アミド基、縮合ベンゼン環、縮合ヘテロ環を示し、Arは一般式(3)あるいは(4)]

【化3】



(3)

【化4】

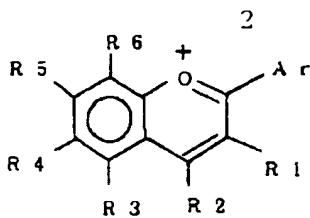


(4)

[上式中、R7、R8、R9、R10、R11はそれぞれ、水素、アルキル基、アリル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アミド基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、および縮合ベンゼン環や縮合ヘテロ環を示し、Xは酸素、硫黄、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を示す]で表される化合物を含有するフォトクロミック材料。

【請求項2】一般式(2)

【化2】



(2)

[上式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6、およびArは一般式(1)のものと同一である]で表される化合物を含有するフォトクロミック材料。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、光記録、複写、印刷、フォトレジスト、調光ガラスをはじめ、衣装、化粧品、装飾品、玩具、家具などに、安価で安全に使用できるフォトクロミック材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、スピロビラン類や、フルギド類、およびジアリールエテン類などの有機フォトクロミック材料が活発に研究されているが、その大半は、フォトン

20 モードで書き換え可能な光記録材料への利用を目指したものである。そのためには、そのために具備すべき条件は非常に厳しく、生産コストもかさむため、利用範囲は高価な製品に限定される。しかし、フォトクロミック材料の利用範囲をもっと広げて、例えば、複写、印刷、フォトレジスト用感光剤などの無害な代替品として利用したり、また、日常生活で、調光ガラスや衣料、化粧品などにも利用出来ることが望ましいと考える。そのためには、先ず、人体や環境に対して安全で、且つ、格段に安価で大量に供給できるフォトクロミック材料が必要である。他方、天

30 然のアントシアニン色素に関する活発な研究と対照的に、そのモデルあるいは配糖体モデル(アントシアニン)を利用したフォトクロミック材料の研究は殆ど見られない。バラの花など植物に広く分布するアントシアニン色素は、フラビリウム型(着色)とカルコン型(消色)のスムースな相互変換系(クロミズム)を構成している。即ち、植物組織中のアントシアニン(フラビリウム型)は会合体の形成(コピグメンテーション)等によって中性付近でも優れた着色安定性を有し、かつ、酵素触媒作用などによって消色型(カルコン)との相互変換

40 もスムースに起こる。ところが、天然アントシアニン類から遊離したアントシアニン(配糖体)では、そのような特殊な安定化効果はなく、pHが3以上の領域では消色(カルコン)型に変化するものが殆どである。古くから、種々のカルコンおよびフラビリウム誘導体の合成法や、カルコンの光反応でフラビリウムを生成することは知られていたが、分子構造や反応条件を改良して、着色体を安定化したり、着色消色の相互変換を制御したカルコン-フラビリウム系のフォトクロミック材料は開発されていなかった。

50 【0003】

3

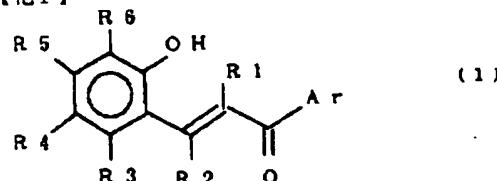
【発明が解決しようとする課題】この発明は、天然のアントシアニン色素を模倣したカルコンーフラビリウム系のフォトクロミック材料を開発して、人体や環境に優しくしかも安価で大量に供給できる機能色素として幅広い利用に供することを目的とする。たとえば、環境に害の少ない、フォトレジスト、複写、印刷、記録、表示材料への利用をはじめ、窓ガラスやカーテンなどの調光ガラス、カメレオン繊維や化粧品、家具、玩具など身近な機能色素としても安全に安く利用することができるフォトクロミック材料を開発することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】遊離型のカルコンとフラビリウムを使ったクロミズム系を実現するためには、着色体フラビリウムに十分な熱的安定性を付与するとともに、着色消色のスムースな相互変換の手段を開発する必要がある。そこで、先ず、異なる置換基をもつ誘導体を多数合成して、フラビリウム構造（置換基）と熱安定性との相関関係を調べ、理論的な検討も行った。その結果、図1に例示したように、フラビリウムの構造（最低空軌道LUMOのエネルギー準位）と熱消色速度（着色安定性の逆数）との間に直線自由エネルギー関係が成立することが分かった。つまり、従来よく知られているアントシアニンではR1、R3、R5に電子供与基（アルコキシ基やヒドロキシ基）をもつために着色型フラビリウム（1）が不安定で消色し易いこと、逆にAr環のR7、R8、R9などに強い電子供与基（たとえばアミノ基など）をもつ誘導体では着色安定性が良いことが分かる。さらに、吸収スペクトル特性、光着色度、加熱（あるいは電気）による消色性、着色消色の繰り返し耐久性、その他pHや媒質、温度の影響、などを詳細に調べ、また反応機構についても検討し、ユニークで新規なカルコンーフラビリウム系フォトクロミック材料を開発した。

【00005】この発明は次の一般式（1）

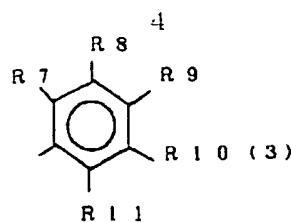
【化1】



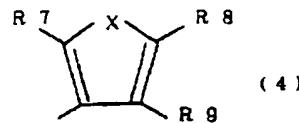
[式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6はそれぞれ水素、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アミド基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、および縮合ベンゼン環や縮合ヘテロ環を示し、Arは酸素、硫黄、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を示す]で表される化合物を含有するフォトクロミック材料、あるいは

【化3】

10



【化4】

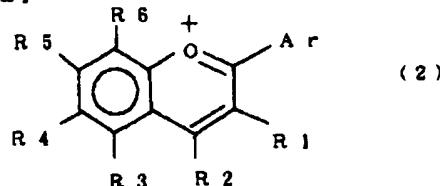


20

（式中、R7、R8、R9、R10、R11はそれぞれ水素、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、アミド基、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、および縮合ベンゼン環や縮合ヘテロ環を示し、Xは酸素、硫黄、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を示す）を示す]で表される化合物を含有するフォトクロミック材料、あるいは

【00006】一般式（2）

【化2】

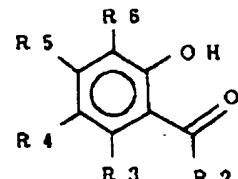


30

[上式中、R1、R2、R3、R4、R5、R6、およびArは一般式（1）のものと同一である]で表される化合物を含有するフォトクロミック材料である。

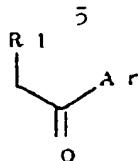
【00007】上記の化合物（1）および化合物（2）は、ともに、次の一般式（5）で表される化合物と、一般式（6）で表される化合物

【化5】



40

【化6】



(8)

〔上式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、及びArは、前記の一般式(1)のものと同一である〕を、塩基触媒又は酸触媒下で縮合することによって容易に合成出来る。

【00008】

【作用】本発明により、以下のような利点または特徴を有するフォトクロミック材料が開発された。

1. カルコンは酸性ないしは微酸性の溶液あるいはポリマー媒質中で良好な光着色応答性を示し、フラビリウムに着色させることが出来、
2. 着色フラビリウムが優れた吸収スペクトル特性（カルコンとの波長分離性が良好で、かつ、着色度が高い）を有し、
3. 着色状態は可視光に対しては非常に安定（可視光による非破壊読み出しが可能）で、
4. 着色寿命（熱安定性）は媒質の酸性度（pH）によって自在に制御することができ、
5. 着色体フラビリウムは、加熱によっても電気的にでも消色する事が出来、
6. 光着色と加熱（又は電気）消色を交互に繰り返し反復しても劣化しない、
7. 個体ポリマー中でも、有機溶媒中でも、また、水と有機溶媒との混合溶媒中でもフォトクロミズムを示し、
8. 溶存酸素や、湿気、及び酸性不純物などに妨害されない、
9. カルコン又はフラビリウムは安価な原料から1段又は2段階の簡単な縮合反応によって、極めて容易に、か

*つ高収率で合成できる、

【00009】

【実施例】以下、実施例によりさらに詳しく説明する、（実施例1）4'-ジメチルアミノ-5、6-ベンゾフラビリウム（2A）過塩素酸塩および4'-ジメチルアミノ-5、6-ベンゾ-2-ヒドロキシカルコン（1A）の合成とフォトクロミズム特性評価

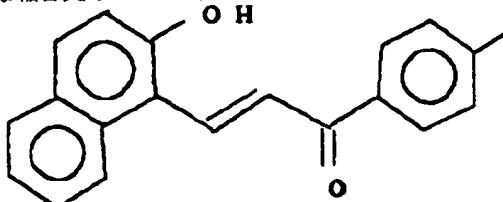
【00010】三角フラスコに2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド6.9gとp-ジメチルアミノアセトフェノン6.53g、および塗酸70mlを加え、磁気攪拌しながら塩化水素ガスを6時間通気した。ついで15分間空気を通気して塩化水素を除去した後、20%過塩素酸を40ml加え、これを20mlのエーテルに抽出し、ついで40mlの水で洗浄した。エーテル層から茶褐色の粉末状沈澱9.99g（収率62%）を得た。エタノールから再結晶して紫色の針状結晶（融点273-274.5°C）を得た。¹H-NMR (DMSO-d6) δ = 2.70 (s, 6H), 3.10 (s, 3H), 6.35 (d, 2H, J=9Hz), 7.45-8.40 (m, 9H), 8.95 (d, 1H, J=9Hz).

【00011】上で得られたフラビリウム（2A）過塩素酸塩1gをアセトン400mlに溶かし、重曹を飽和した水溶液20mlを加えて30分間攪拌した。アセトンを減圧留去し、残った水層に析出した沈澱物を沪別して黄色粉末0.71g（収率90%）を得た。さらに、アセトンから再結晶して橙色板状結晶（融点189-191°C）を得た。¹H-NMR (DMSO-d6) δ = 2.80 (s, 6H), 6.6 (d, 2H, J=9Hz), 7.10-8.15 (m, 10H). 元素分析 C₂₁H₁₉NO₂：計算値C 79.47, H 6.03, N 4.41%；実測値 C 79.26, H 6.05, N 4.45%.

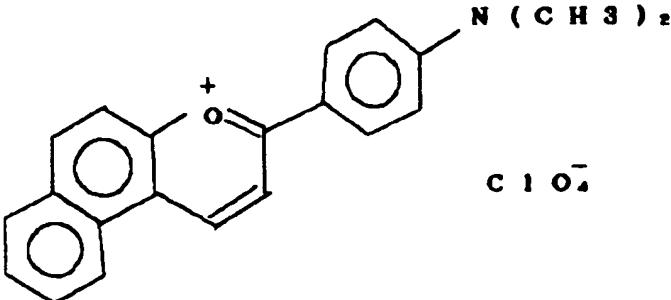
【化7】



(1A)



【化8】



(2A)

実施例1のカルコン(1A)とフラビリウム(2A)過塩素酸塩

【00012】フォトクロミズム特性の評価

合成したカルコン(1A)を水-エタノール(1:1)混合溶媒に浴かし(濃度=1.0×10⁻⁵mol dm⁻³)、pHをうに調整して、これに高圧水銀灯の405nm光を照射した。そのスペクトル変化を図2に例示した。照射時間と共に(1A)の吸収(400nm付近)が減少して、新たに600nm付近の吸収が増大し、約10分で一定不变となり、この時の吸収スペクトルは、フラビリウム(2A、濃度=1.0×10⁻⁵mol dm⁻³)溶液のスペクトルとほぼ一致する。また、この着色溶液に500nm以上の波長域の光を長時*

*間照射しても変化しなかった。この着色溶液は室温では数時間安定であるが、50°Cに加熱すると約20分で大部分消色してカルコン(1A)に戻った。この溶液の光着色(実線)と熱消色(破線: 50°C、20分)の繰り返し反復性を、図3に例示した。すなわち、カルコン(○)とフラビリウム(●)の濃度が化学量論的に相互変換し、着色消色を繰り返し反復しても殆ど劣化しないことが分かる。表1に示したように、熱消色速度(加熱50°C、1日当たりの吸光度の減少)、従って着色寿命は、媒質のpHによって大きく変わる。

【00013】

【表1】

| pH | 光着色速度 Abs/min | 最大着色率/% 2A/(1A+2A) | 熱消色速度 - Abs/day |
|-----|------------------|-----------------------|--------------------|
| 2.0 | 0.23 | 100 | 0.003 |
| 3.0 | 0.23 | 100 | 0.007 |
| 4.0 | 0.23 | 100 | 0.009 |
| 5.0 | 0.23 | 98 | 0.035 |
| 6.0 | 0.23 | 97 | 0.105 |

【00014】フラビリウム(2A)の電気的消色

フラビリウム(2A)は加熱する代わりに、以下のように電気的に消色することも出来る。すなわち、まず、カルコン(1A)の水-エタノール混合溶液(1A濃度=1.0×10⁻⁵mol dm⁻³、pH=5)を、分光光度計用標準セル(10×10×40mm³の角セル)に入れ、高圧水銀灯の405nm光を10分照射して溶液を着色させた。ついで、これに2枚のアルミ電極を挿入し、2Vの直流電圧(電流密度0.1mA以下、20°C)をかけたところ、約20分で殆ど消色した。光着色と電気消色を3回繰り返した後のスペクトルはもとのカルコン(1A)のスペクトルにほぼ一致した。なお、電気消色にともなって溶液のpHが変化するので緩衝液を使う必要があるが、この実験では、緩衝液を使っていない。このように、従来のフォトクロミック材料と違って、媒質のpHを変えることによって着色寿命(消色速度の逆数)を増減制御することが出来るので、例えば、媒質のpH条件を予め適当に調節しておくことによって、ある記録情報(表示あるいは文書)を、数日後にも数ヶ月後にでも自在に自然消去させることもできる。また、媒質のpHを高めに(着色寿命を短く)設定して置けば、強い直射日光が当たっている時に着色して光を遮り、光が弱まるとすぐ消色するので、陽射しを受けて色が変わるカメレオン繊維や、車やビルの窓ガラスの調光剤としても利用できる。さらに、着色状態を加熱によらず電気的に消色できる利点もある。

※(実施例2)4'-メトキシ-2-ヒドロキシカルコン(1B)のフォトクロミズム

【00015】カルコン(1B)の合成については古くから知られている方法に従い、当モルの2-ヒドロキシベンズアルデヒドと4-メトキシアセトフェノンとを含むエタノール溶液を攪拌しながら、これに40%水酸化ナトリウム水溶液をゆっくり滴下した。一昼夜放置した後、黄色い沈澱物をエタノールから再結晶した。

【00016】フォトクロミズム特性の評価

図4に、カルコン(1B)の光着色によるスペクトル変化を例示した。即ち、酢酸溶液中(a)では365nm光の照射により高感度(量子収率約0.3)で着色し、着色状態は熱的にも、また、可視光照射に対しても非常に安定であった。ポリアクリル酸フィルム中(b)では、光着色感度が少し低いが、着色状態は非常に安定である。着色状態と消色状態の吸収スペクトルの波長分離性も良好である。これら(a)や(b)の酸性媒質中では加熱によっても可視光照射によっても消色させることができた。しかし、水-エタノール(1:1)混合溶媒中(1Bの初濃度=1.5×10⁻⁵mol dm⁻³)pH=2の条件下では、光着色と加熱(50°C)による消色が実現し、着色と消色を交互に繰り返し反復することもできた(ただし、この場合1回の繰り返しつき約8%程度の劣化をともなう)。

【00016】化学光量計への利用

上記のように、化合物(1B)が比較的高感度で着色

し、着色状態が安定でスペクトルの波長分離性がよいので分光光度法による簡単な定量も出来る。これらのこととは、化学光量計として利用する際に好都合である、そこで、化学光量計として具備すべき条件について種々検討*

*し、使い易い化学光量計の開発を試みた、光着色反応の量子収率(Φ)は、表2のような波長依存性を示した。
【00017】
【表2】

| 照射光の 波長 / nm | 媒質条件 | 基準に使用した化学光量計 | |
|-----------------|-------------------|--------------|---------|
| | | 硫酸第2鉄 | フランフルギド |
| 254 | 酢酸 | 0.31 | - |
| 313 | 酢酸 | 0.35 | 0.34 |
| 334 | 酢酸 | 0.33 | 0.29 |
| 365 | 酢酸 | 0.27 | 0.28 |
| 365 | pH 2 (水-エタノール) | - | 0.15 |

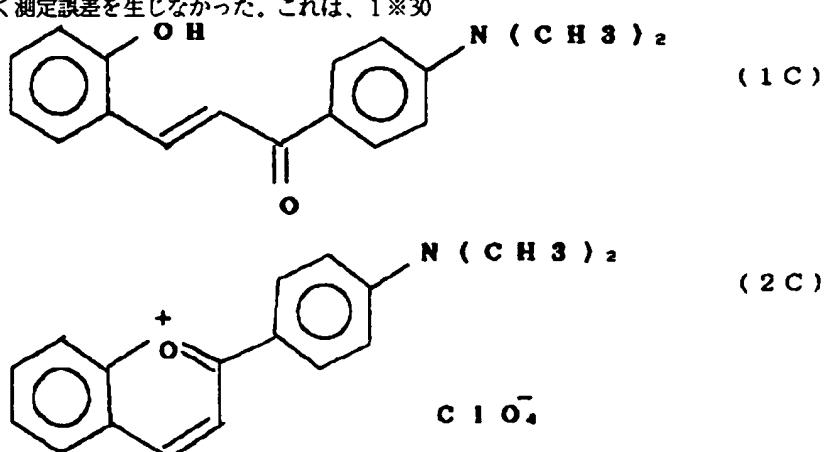
量子収率(酢酸溶液中)は、また、照射光の強度に対して 2×10^6 から 9×10^6 ein min⁻¹の範囲で一定であり、カルコン(1B)の初濃度に対しても 7×10^{-5} から 1×10^{-2} mol dm⁻³の範囲で一定不变であった。温度に対しては液温5°Cから40°Cの範囲で1割程度の変動を示した。暗反応(30°C)による着色は、1Bの濃度が 10^{-2} mol dm⁻³以下の時には無視できた(Φの誤差を与えない)。水-エタノール混合溶液(pH=2)ではΦの値が酢酸溶液の半分程度になるが、光着色後(使用後)に加熱消色して繰り返し使用することが出来る(Φの値は変わらない)。なお、どちらの溶液も、暗室でなくても、褐色瓶(メスフラスコやビペットなど)を使って室内の照明下で操作しても全く測定誤差を生じなかった。これは、1※30

※Bが405nmより長波長の光を吸収しないのと、着色体2Bが可視光に対して変化しないためである。従来のフランフルギド光量計と比べて、合成が格段に簡単で安価であることや、短波長の254nm光での測定にも使える、等の利点がある。以上のことから、化合物(1B)はより便利な化学光量計として使える。

(実施例3) 4'-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシカルコン(1C)と4'-ジメチルアミノフラビリウム(2C)のフォトクロミズム

【00018】前述の実施例1と同様の方法で、標記のフラビリウム(2C)及びカルコン(1C)を合成了。

【化9】



実施例4のカルコン(1C)とフラビリウム(2C)過塩素酸塩

図4に、酢酸溶液(c)およびポリアクリル酸フィルム(d)中のカルコン(1C)の光着色反応とともにスペクトル変化を示した。表3に、種々のpH条件やボリマーフィルム中の光着色性および着色状態からの熱消色速度を示した。実際、例えば、安息香酸(10wt%*)を含むSMAにカルコン(1C)を分散させ光照射して着色したフィルムは、80°Cで10日間加熱しても着色度(吸光度)の減少はわずかであった。ポリアクリル酸フィルム中に1Cに光照射した着色フィルムは3年以上(室温)経過しても消色していない。

【00019】
【表3】

11

12

| 媒質条件 | 光着色速度 (1分当たりの 吸光度増) | 熱消色速度* |
|-------------------|---------------------------|------------------|
| | | (加熱1日当 り吸光度減) |
| 水—エタノール pH 2.1 | 0.033 | 0.01 |
| 3.1 | 0.005 | 0.02 |
| 4.3 | 0.003 | 0.03 |
| 5.0 | 0.002 | 0.04 |
| ポリアクリル酸 | 0.051 | 0.013 |
| PMMA | 0.007 | 0.010 |
| PMMA + 10% 安息香酸 | 0.039 | 0.043 |
| ポリスチレン | 0.008 | 0.005 |
| ポリスチレン + 10% 安息香酸 | 0.024 | 0.038 |
| SMA** | 0.031 | |
| SMA + 10% 安息香酸 | 0.076 | 0.006 |

* ポリマーフィルムは80°C、水—エタノール溶液は50°C加熱。

** SMA=スチレンと無水マレイン酸の共重合体。

【00020】

【発明の効果】本発明は、上述のようなユニークなフォトクロミズム特性を有し、安価で容易に合成でき、生体環境に比較的安全と考えられるので、フォトレジスト、複写、印刷、表示、光記録材料の他に、車やビルの調光ガラス材料や、衣料品、化粧品、家具、文具、玩具などにも身近な機能色素として幅広く利用できる。

【図面の簡単な説明】

* 【図1】 フラビリウムの着色安定性と最低空軌道LUMOエネルギー準位との相関性を示す図面。

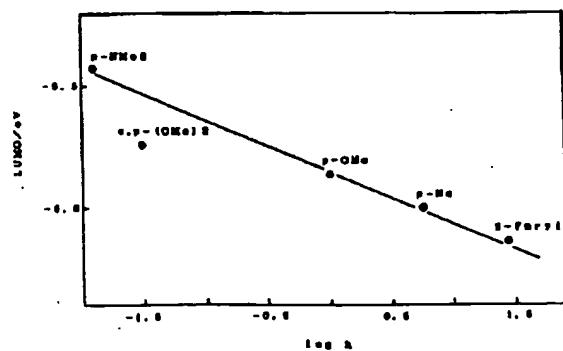
【図2】 カルコン(1A)の光着色反応のスペクトル変化を示す図面。

30 【図3】 光着色(実線)と熱消色(破線)の繰り返し復による、カルコン1A(○)およびフラビリウム2A(●)の濃度変化を示す図面。

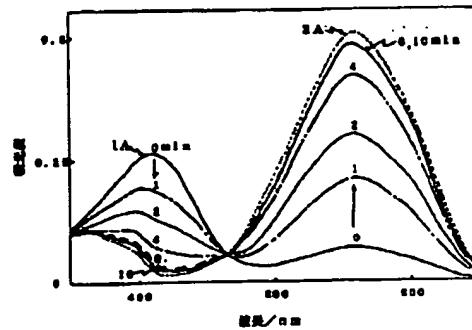
【図4】 カルコン(1B)及びカルコン(1C)の酢酸溶液とポリアクリル酸フィルム中の光着色反応を示す図面

*

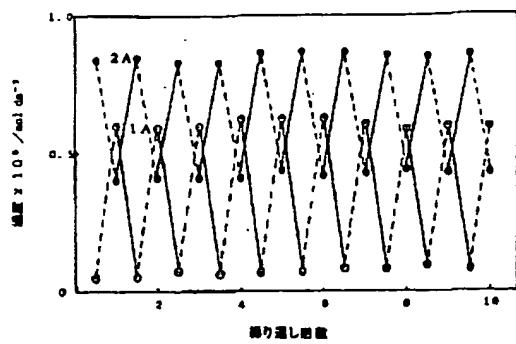
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

